Ueber das tertiäre

Phosphin, Arsin und Stibin

des

Mesitylens

und einige Derivate derselben.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Paul Loebner
aus Münsterberg.

Rostock.
Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.
1893.

Referent: Professor Dr. **Michaelis.**

Seinem lieben Onkel

Otto Koschinski

aus Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0109

Einleitung.

Von den drei Elementen, Phosphor, Arsen und Antimon ist Phosphor zuerst mit aromatischen Radicalen verbunden worden; im Jahre 1872 erhielt nämlich A. W. Hofmann Benzylphosphin,[1] indem er Jodphosphonium auf Benzylchlorid bei Gegenwart von Zinkoxyd einwirken liess. Dieselbe Reaction hatte er schon früher zur Darstellung von Phosphinen der aliphatischen Reihe verwandt: es kann ja auch das Benzylphosphin als Methylphosphin betrachtet werden, in welchem ein Atom Wasserstoff durch Phenyl ersetzt ist; der Phosphor befindet sich also in der Seitenkette.

Hofmann gelang es bei seinen Versuchen nicht, Phosphor in den Benzolkern einzuführen. Es war dies A. Michaelis vorbehalten, welcher im Jahre 1873 die Verbindung $C_6H_5PCl_2$ (von ihm Phosphenylchlorid genannt) darstellte[2], indem er Benzol und Phosphorchlorür dampfförmig durch eine erhitzte Röhre leitete. Auf gleiche Weise bildet sich auch ein Phenylarsenchlorür, jedoch in geringerer Menge. Dasselbe wird besser nach einer zweiten Methode dargestellt, welche Michaelis 1875 veröffentlichte:[3] Quecksilberdiphenyl und Arsenchlorür oder

[1] Ber. d. D. Chem. Ges. 5, 100.
[2] Ber. d. D. Chem. Ges. 6, 602. 816.
[3] Ber. d. D. Chem. Ges. 8, 922. 1316.

Phosphorchlorür reagiren auf einander, und es bilden sich je nach den eingehaltenen Bedingungen primäre oder secundäre aromatische Arsine bezw. Phosphine, wie die Gleichungen zeigen:

$$2\,Hg(C_6H_5)_2 + AsCl_3 = 2\,C_6H_5AsCl_2 + HgCl_2$$

$$Hg(C_6H_5)_2 + C_6H_5AsCl_2 = (C_6H_5)_2AsCl + HgCl(C_6H_5).$$

Im Jahre 1879[1] zeigte derselbe Forscher einen dritten Weg, welcher dasselbe Ziel verfolgte. Es gelang ihm, aus Benzol und Phosphorchlorür bei Gegenwart von Aluminiumchlorid Phosphenylchlorid zu erhalten.

Nach einer dieser drei Methoden, von denen sich im gegebenen Falle die eine oder die andere als vortheilhafter erwies, haben Michaelis und seine Schüler die Reste PCl_2 und $AsCl_2$, welche Chlorphosphin bezw. Chlorarsin genannt werden, auch mit vielen höheren aromatischen Radicalen vereinigt. So stellte Michaelis mit Panek Tolyl- und Xylylchlorphosphin[2] dar, mit Rothe[3] Pseudocumylchlorphosphin, mit Katzenstein[4] Phosphorverbindungen des Diphenyls, Anisols und Phenetols, und W. Kelbe[5] benutzte die Angaben von Michaelis zur Synthese von Phosphornaphthylverbindungen.

Tertiäre aromatische Phosphor- und Arsenverbindungen bildeten sich bei keiner der beschriebenen Reactionen. Es treten im günstigsten Falle zwei Phenylgruppen bezw. homologe Reste an die Stelle von Chlor. Weitere Einwirkungen von Quecksilberdiphenyl auf die secundären Basen liessen höchstens spurenweise die Bildung von Triphenylverbindungen erkennen. Es gelang aber Michaelis sehr leicht, aliphatische Reste an Stelle der noch vorhandenen Chloratome zu setzen und so zu gemischten fett-aromatischen Basen zu kommen. So wurde z. B. 1875

[1] Ber. d. D. Chem. Ges. 12, 1009.
[2] Ber. d. D. Chem. Ges. 15, 405.
[3] Diss. Rostock, 1892.
[4] Diss. Rostock, 1892.
[5] Ber. d. D. Chem. Ges. 9, 1053.

Diäthylphenylphosphin[1] und 1877 Diäthylphenylarsin[2] aus dem primären Chlorphosphin bezw. Chlorarsin mit Zinkäthyl erhalten.

Im Jahre 1882 zeigten dann Michaelis und Gleichmann[3], wie beide Chloratome des Phosphenylchlorids durch Phenyl ersetzt werden können. Sie erhielten nämlich aus Phosphenylchlorid, Brombenzol und Natrium in ätherischer Lösung Triphenylphosphin, das erste rein aromatische tertiäre Phosphin. Noch im selben Jahre verbesserten Michaelis und Reese[4] diese Reaction und konnten direct aus den Chlorüren des Phosphors, Arsens und Antimons die tertiären aromatischen Basen gewinnen. Sie brachten Phosphorchlorür, Brombenzol und Natrium in ätherischer Lösung zusammen, um als Endproduct Triphenylphosphin zu erhalten. Auf ganz gleiche Weise stellten dieselben Triphenylarsin und Triphenylstibin her.

Aromatische Antimonverbindungen entstehen, wie angestellte Versuche bewiesen, auf keinem der vor diesem beschriebenen Wege. Es reagirt zwar Quecksilberdiphenyl mit Antimontrichlorid, und es bilden sich reichliche Mengen Monophenylquecksilberchlorid, doch phenylirte Antimonverbindungen lassen sich aus dem Reactionsproduct nicht isoliren. Erst durch die Reaction von Michaelis und Reese wurde es möglich, auch aromatische Stibine herzustellen.

Diese Methode, welche eine grosse Menge neuer Körper voraussehen liess, wurde in der That später vielfach benutzt, um zu Verbindungen des Phosphors, Arsens und Antimons mit höheren Resten der aromatischen Reihe zu gelangen. So gewannen z. B. Michaelis und Weitz[5]

---

[1] Ber. d. D. Chem. Ges. 8, 1519.
[2] Ber. d. D. Chem. Ges. 10, 622.
[3] Ber. d. D. Chem. Ges. 15, 801.
[4] Ber. d. D. Chem. Ges. 15, 1610.
[5] Ber. d. D. Chem. Ges. 20, 48.

bei Anwendung von Bromanisol Trianisylarsin. Ferner wurden ausser Brombenzol die einfach halogenisirten Derivate des Toluols, Metaxylols und Pseudocumols von Michaelis und seinen Schülern derselben Reaction unterworfen. Michaelis und Genzken[1] erhielten die isomeren Tritolylstibine, Hosseus[2] erhielt das p-Tritolylarsin, Heine[3] das Trimetaxylphosphin, sowie das analoge Arsin und Stibin, v. Karchowsky[4] von allen drei Elementen die tertiären Pseudocumylverbindungen.

Es war daher anzunehmen, dass sich nach der Reaction von Michaelis und Reese bei Anwendung von Brommesitylen das tertiäre Phosphin, Arsin und Stibin des Mesitylens gewinnen lassen würde, und so versuchte ich auf Anregung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis derartige Verbindungen darzustellen.

---

[1] Ber. d. D. Chem. Ges. 27, 924.
[2] Diss. Rostock 1892.
[3] Diss. Rostock 1892.
[4] Diss. Rostock 1892.

Experimenteller Theil.

Zur Synthese der Trimesitylverbindungen des Phosphors, Arsens und Antimons waren vor allen Dingen grössere Mengen Monobrommesitylen erforderlich. Dasselbe wurde zuerst von Fittig und Storer durch Bromiren von Mesitylen gewonnen; auch ich habe fast ganz nach deren Angaben[1] mein Ausgangsmaterial dargestellt und will die Methode im Folgenden beschreiben.

Mesitylen $C_6H_3(CH_3)_3$, in welches ich sehr wenig Jod gegeben hatte, brachte ich durch eine Kältemischung auf niedrige Temperatur und gab dann unter fortwährender Kühlung und bei Abhaltung des hellen Tageslichtes tropfenweise Brom zu, und zwar auf ein Molekül Mesitylen ein Molekül Brom: $C_9H_{12} + Br_2 = C_9H_{11}Br + HBr$.

Je langsamer ich hierbei arbeitete, und je mehr ich die Flüssigkeit bewegte, um so bessere Ausbeute erhielt ich später.

Nach beendeter Bromirung schüttelte ich das Product mehrere Male mit verdünnter Natronlauge, bis es nicht mehr sauer reagirte, und trocknete es dann über Chlorcalcium.

Das so gewonnene fast farblose Rohmaterial, welches ausser Monobrommesitylen auch noch unangegriffenes Mesitylen, ferner höher bromirten Kohlenwasserstoff enthielt,

---

[1] Annal. Chem. und Pharm. 147, 8.

unterwarf ich der fractionirten Destillation. Hierbei ging anfänglich neben Bromwasserstoff und Joddämpfen eine geringe Menge einer rothen Flüssigkeit über, die ich nicht weiter untersuchte. (Letztere rührte nicht von dem zugesetzten Jod her, denn sie erschien auch bei Bromirungen, die ich ohne Jod vornahm.) Dann destillirte unangegriffenes Mesitylen. Hierauf stieg das Thermometer plötzlich über 200°, und es ging bis 230° die Hauptmenge des Monobrommesitylens über. Dann unterbrach ich die Destillation, da jetzt unter Entwicklung gelber Dämpfe offenbar Zersetzung eintrat, wobei im Kolben Dibrommesitylen und kohlige Zersetzungsproducte hinterblieben.

Zur weiteren Reinigung fractionirte ich das zwischen 200° und 230° aufgefangene Rohbromid über Aetzkali, um die sonst bei der Destillation immer noch in geringer Menge auftretende Bromwasserstoffsäure zu binden, und erhielt schliesslich ein wasserhelles bromwasserstoff- und wasserfreies Monobrommesitylen von constantem Siedepunkt.

Dasselbe erstarrte in einer Kältemischung zu einer schönen weissen Krystallmasse und wurde dann bei —1° wieder flüssig.

Die Synthesen wurden folgendermassen vorbereitet: Einen 1½ bis 2 Liter fassenden Kolben beschickte ich zu etwa ⅓ mit wasserfreiem Aether und gab alsdann in dünne Scheiben geschnittenes Natrium hinzu, dessen Menge die berechnete zwei- bis vierfach übertraf. Dann gab ich die anderen Reagentien hinzu und versah den Kolben mit einem Rückflusskühler. Auf letzteren steckte ich ein Chlorcalciumrohr, um etwa von oben eindringende Feuchtigkeit zurückzuhalten. Den Rückflusskühler hielt ich auch im Nichtgebrauchsfalle verschlossen und mit Chlorcalciumrohr versehen aufbewahrt.

I.

Trimesitylarsin.

$[C_6H_2(CH_3)_3]_3$ As.

Die Bildung des Arsins aus Monobrommesitylen und Arsenchlorür in ätherischer Lösung auf Zusatz von Natrium geht nach folgender Gleichung vor sich:

$3C_9H_{11}Br + AsCl_3 + 3Na_2 = (C_9H_{11})_3As + 3NaCl + 3NaBr.$

Es wurden jedesmal 30 g Monobrommesitylen, 9 g Arsenchlorür und etwa 20 g Natrium verwandt.

Das Arsenchlorür destillirte ich kurz vor jedem Gebrauch und benutzte nur den bei 134° übergehenden Antheil zur Synthese. Eine Reaction trat weder beim Zusammenbringen der Materialien, noch späterhin bei gewöhnlicher Temperatur ein. Erst beim Erhitzen bis zum Sieden des Aethers reagirten die Substanzen allmählich auf einander, und erst nach mehreren Tagen, während welcher der Aether ununterbrochen langsam siedete, war die Reaction beendet. Niemals verlief dieselbe stürmisch, wie das vielfach bei anderen derartigen Synthesen mit bromirtem Kohlenwasserstoff der Fall ist. Das Natrium war alsdann mit schwarzer Kruste bedeckt und zum Theil zu grobem Pulver zerfallen. Von Neuem eingeworfene blanke Natriumstückchen blieben blank; es war dies ein Zeichen, dass die Reaction beendet sei.

Die ätherische Lösung, welche eine schwach gelbliche Färbung angenommen hatte, goss ich durch ein Filter ab und zog den Natrium-Rückstand mehrmals mit Aether aus. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb im Kolben eine Flüssigkeit zurück, welche beim Erkalten zu einer gelblichen Krystallmasse erstarrte. Dieselbe übergoss ich mit Alkohol und brachte so durch Erwärmung die wenigen entstandenen Nebenproducte in Lösung, während der grösste Theil des schwerer löslichen Arsins zurückblieb.

Den Rückstand krystallisirte ich aus Alkohol um und erhielt das Arsin in zu büschligen Aggregaten vereinigten, ziemlich langen prismatischen Nadeln vom Schmelzpunkt 170°.

Bequemer noch, als wenn ich das Arsin im Kolben erstarren liess, gelangte ich zu reinem Product, wenn ich den nach dem Abdestilliren des Aethers im Kolben bleibenden warmen gelblichen und noch flüssigen Rückstand in eine Schale goss und hier erkalten liess. Gab ich dann wenig kalten Alkohol zu und rührte mit einem Glasstabe um, so fiel der grösste Theil des Arsins körnig heraus, und in Lösung blieben die wenigen, färbenden Nebenproducte.

Den ausgewaschenen Niederschlag löste ich in viel Alkohol und erhielt beim Verdunsten desselben das Arsin analysenrein.

Ich führte sowohl Verbrennungen, wie Arsenbestimmungen des Arsins aus.

Zu den Arsenbestimmungen wandte ich die von Michaelis und La Coste[1] angegebene Methode an, indem ich die Substanz in einer engen offenen am hintern Ende etwas ausgezogenen Röhre mit feinkörnigem Natronkalk verbrannte: in die Röhre gab ich erst etwas Natronkalk, dann das Gemenge von Natronkalk mit der Substanz, dann bis wenige cm. von der vorderen Oeffnung wieder Natronkalk. Während der ganzen Dauer der Verbrennung leitete ich langsam Sauerstoff hindurch. Zur Erkennung des

[1] Annal. Chem. und Pharm. 201, 224.

Ganges derselben verband ich das vordere Ende der Verbrennungsröhre durch einen Gummischlauch mit einem Glasröhrchen, welches ich in Wasser tauchen liess.

Die entstandenen arsensauren Salze und den überschüssigen Natronkalk löste ich in Salzsäure und fällte nach dem Filtriren das Arsen bei 60°—70° als Arsensulfid. Den freien Schwefel haltenden Niederschlag löste ich in heisser Salpetersäure, filtrirte von ungelöstem Schwefel ab, übersättigte das Filtrat mit Ammoniak und versetzte mit Magnesiamischung. Die ausgefallene arsensaure Ammoniakmagnesia führte ich in pyroarsensaure Magnesia $Mg_2As_2O_7$ über.

So erhielt ich von 0,4210g Arsin 0,1492 $Mg_2As_2O_7$.

Zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff verbrannte ich den Körper mit Kupferoxyd im offenen Rohr. 0,3080g Substanz lieferten 0,8464g CO_2 und 0,2128g H_2O.

Aus den Analysenresultaten ergiebt sich die Formel $(C_9H_{11})_3As$, denn für dieselbe wurde

	berechnet,	während ich fand:
C	75,02 %	74,95 %
H	7,64 %	7,68 %
As	17,34 %	17,15 %
	100,00 %	99,78 %

Das Trimesitylarsin löst sich ausserordentlich leicht in Chloroform, sehr leicht in Aether, ferner in Petroläther, Benzol, schwerer in Eisessig und in Alkohol.

Es ist, wie alle tertiären Arsine, sehr additionsfähig, indem das dreiwerthige Arsen grosse Neigung hat, bei Anwesenheit geeigneter Atome oder Atomgruppen in den fünfwerthigen Zustand überzugehen.

Trimesitylarsinchlorhydrat.

$$(C_9H_{11})_3As{<}^{Cl}_{OH}.$$

Ich versuchte, das Dichlorid des Arsins herzustellen, erhielt aber ein anderes Product.

Trimesitylarsin löste ich in Chloroform und leitete trockenes Chlorgas hinzu. Nach dem Abdunsten des Chloroforms blieb eine halbflüssige zähe Masse zurück, welche allmählich zu einer harten, amorphen, glasartigen Masse erstarrte. Diese Masse wurde so hart, dass ich sie bequem pulverisiren konnte. Das Pulver löste ich dann in Alkohol und erhielt beim Stehenlassen ein krystallinisches Product; nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol, worin es sich leicht löst, machte ich einige Chlorbestimmungen durch Verbrennen der Substanz mit reinem, chlorfreiem Kalk im einseitig geschlossenen engen Rohr.

Eine solche Bestimmung ergab von 0,2459 g Substanz 0,0721 g AgCl, 7,26 % Cl., während der Formel $(C_9H_{11})_3AsCl_2$ ein Chlorgehalt von 14,08 % entspricht. Da die weiteren Analysen kein anderes Resultat ergaben, so musste nothwendig eine andere Verbindung vorliegen.

Eine wie bei dem Arsin selbst ausgeführte Arsenbestimmung ergab von 0,3648 g Substanz 0,1146 g $Mg_2As_2O_7$ entsprechend 15,20 % Arsen.

Das durch das Chloriren jedenfalls entstandene Dichlorid des Arsins war die oben erwähnte zähe, an der Luft erhärtende d. h. sich verändernde Masse. Dieselbe war amorph, nach dem Lösen in gewöhnlichem 95%igem Alkohol erhielt ich aber Krystalle. Die einzige Veränderung, welche mit dem Dichlorid unter diesen Verhältnissen vor sich gegangen sein konnte, ist die Ersetzung eines Chloratoms durch eine Hydroxylgruppe. Diese Ersetzung geht schon an feuchter Luft vor sich, wird aber durch den Wassergehalt des Alkohols sehr leicht bewirkt. Eine Vergleichung der Analysenresultate mit den für das Chlorhydrat berechneten Werthen ergiebt die Richtigkeit der angenommenen Umsetzung, denn es berechnet sich für $(C_9H_{11})_3AsCl(OH)$

7, 31 % Cl und 15,47 % As.

während ich fand:

7,26 % Cl und 15,20 % As.,

Die Verbindung schmilzt bei 99—100°

Trimesitylarsinbromid.

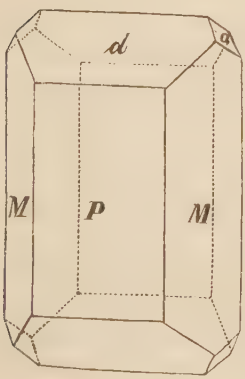
$(C_9H_{11})_3AsBr_2$.

Ich löste einige Gramme Arsin in Chloroform und fügte die für gleiche Moleküle berechnete Menge Brom ebenfalls in Chloroform gelöst hinzu. Beim Verdampfen der Lösung auf dem Wasserbade liessen sich, ähnlich wie bei dem Chlorid, keine Krystalle erhalten. Es werden Spuren von Chloroform sehr fest gehalten und verhindern ein Festwerden des Bromids.

Ich gab daher wieder Alkohol zu, um entweder nach dem Verdunsten der Lösung bessere Krystalle oder aber das dem Chlorhydrat entsprechende Bromhydrat zu erhalten. Das Dibromid erwies sich aber als beständig. Ich erhielt durch langsames Verdunsten sehr schöne messbare Krystalle.

Die Brombestimmungen nahm ich durch Verbrennung der Substanz mit Kalk im einseitig geschlossenen Rohre vor. Den Röhreninhalt löste ich in chlorfreier Salpetersäure, fällte im Filtrat das Brom mit salpetersaurem Silber und erhitzte, nachdem ich das Filter gesondert eingeäschert hatte, das Bromsilber und die Filterasche bis zur beginnenden randlichen Schmelzung des ersteren.

Bei Anwendung von 0,2624 g Substanz erhielt ich 0,1648 g Ag Br oder 26,74 % Br, während die Formel $(C_9H_{11})_3AsBr_2$ 26,98 % Br verlangt.



Das Trimesitylarsinbromid ist in Aether nicht löslich, ziemlich löslich aber im Alkohol und sehr leicht in Chloroform. Der Schmelzpunkt liegt bei 237°.

Es krystallisirt rhombisch in Formen, die beistehende Skizze erläutern soll, in welcher die Axe a von links nach rechts läuft. Es treten auf: Das Prisma $\infty \breve{P} = M$, die seitliche Endfläche $\infty P \breve{\infty} = P$,

das Brachydoma $P\breve{\infty} = d$ und das Makrodoma $P\bar{\infty} = o$. Der Habitus der Krystalle ist dicktaflig durch Vorherrschen von $\infty P\breve{\infty}$. Jedoch ist das Prisma und das Brachydoma ebenfalls stark ausgebildet. Das Makrodoma fehlt öfters.

Mit einem Wollaston'schen Goniometer bestimmte ich folgenden Normalenwinkel:

$$M:M = 71^0\ 55'$$
$$M:P = 54^0\ 1'$$
$$d:d = 85^0\ 20'.$$

Die Neigung der Kante d/d zur Fläche o in einer Ebene $\parallel$ P fand ich mit dem Mikroskop zu 51,6°.

Der Berechnung legte ich die Winkel M : P und d : d zu Grunde und erhielt so das Axenverhältniss

$$\breve{a} : b : \dot{c} = 0{,}726 : 1 : 0{,}922.$$

Hieraus berechnete ich umgekehrt die Werthe für die Winkel

	M : M und	O : d/d
	71° 58′	54° 47′, während ich ge-
messen hatte	71° 55′	54° 36′.

Trimesitylmethylarsoniumjodid.

$$(C_9H_{11})_3As{<}\begin{matrix}CH_3\\J.\end{matrix}$$

Um die Analogie des Trimesitylarsins mit anderen tertiären aromatischen und aliphatischen Verbindungen der Elemente der Stickstoffreihe zu erweisen, versuchte ich, die Vereinigung von Alkylhalogen mit jenem Arsin zu bewirken, um so zu quaternären Salzen zu gelangen, die sich den quaternären Stickstoffverbindungen ähnlich verhalten mussten.

Die Addition von Methyljodid an Trimesitylarsin erfolgt in der That sehr glatt.

Ich lösste das Arsin in einem Ueberschuss von Jodmethyl, was sehr leicht und sofort geschah. Die Lösung

erhitzte ich mehrere Stunden im Wasserbade am Rückflusskühler oder auch nur am Steigrohr, wobei sie sich gelb färbte, und sich nach einiger Zeit gelbe Krystalle an den Glaswänden ansetzten. Durch Schütteln des Kölbchens löste ich diese wieder, doch schieden sich bei weiterem Sieden röthlich gelbe Krusten von Neuem aus. Schliesslich destillirte ich das überschüssige Jodmethyl ab und löste die zurückbleibenden Krystalle in Alkohol. Aus dieser Lösung erhielt ich schöne gelbrothe Krystalle, welche auch nach öfterem Umkrystallisiren und Waschen mit Aether gelbroth blieben, so dass dem Methyljodidadditionsproducte diese Farbe eigenthümlich schien.

Giebt man das Trimesitylmethylarsoniumjodid in Wasser und erhitzt letzteres, so schmelzen die Krystalle darin und lösen sich in sehr viel Wasser auf. Aus dieser Lösung ist das Jodid in weissen Krystallen zu erhalten; es ist daher die gelbrothe Farbe des aus Alkohol umkrystallisirten Productes einer Verunreinigung zuzuschreiben, die sich weder durch Alkohol, noch durch Aether entfernen lässt. Dieselbe kann aber nur in äusserst geringer Menge dem Arsoniumjodid anhaften, da sie auf das Analysenresultat gar keinen Einfluss ausübt.

Es haben dies Analysen der gelbrothen und der weissen Krystalle durch Vergleiche ergeben. Die weissen sind aber wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser nur umständlich und auch nur in sehr kleinen Individuen zu erhalten.

Die Jodbestimmungen führte ich in verschiedener Weise aus. Einmal verbrannte ich die Substanz mit Kalk im einseitig geschlossenen engen Rohr und erhielt aus 0,2334 g Substanz 0,0966 g Ag J (I).

Ebenso genaue Resultate erhielt ich aber, wenn ich Trimesitylmethylarsoniumjodid in Alkohol löste und eine alkoholische Lösung von Silbernitrat in ganz geringem Ueberschuss in der Kälte hinzufügte. Es schied sich sofort Jodsilber aus; der Niederschlag ballte sich beim Schütteln rasch flockig zusammen und liess sich dann, ohne dass das

Filtrat irgendwie opalisirte, abfiltriren. Nach dem Auswaschen, erst mit verdünntem Alkohol, später mit Wasser, und Verbrennen des Filters u. s. w., wog ich das Jodsilber im Porzellantiegel. Ich wandte 0,2538 g Substanz an und erhielt dann beim Wägen 0,1026 g AgJ (II).

Bei einer Controllanalyse mit 0,1882 g Substanz der weissen aus Wasser erhaltenen Krystalle erhielt ich 0,0758 g AgJ (III).

Während sich für die Formel

$(C_9H_{11})_3AsCH_3J$ 22,06 % J

berechnen, fand ich bei

Analyse I 22,36 % J
Analyse II 21,85 % J
„ III 21,76 % J.

Das Trimesitylmethylarsoniumjodid schmilzt bei 186°.

Es ist schwer löslich in heissem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und sehr leicht in Chloroform.

Trimesitylmethylarsoniumhydroxyd.

Wie schon erwähnt, zersetzt sich das Trimesitylmethylarsoniumjodid mit salpetersaurem Silber, indem Jodsilber quantitativ abgeschieden wird. Es wird daher hierbei das Atom Jod durch die einwerthige Atomgruppe NO_3 ersetzt.

Eine gleiche Jodabscheidung bewirkt feuchtes Silberoxyd.

Ich löste Trimesitylmethylarsoniumjodid in Alkohol und fügte feuchtes Silberoxyd hinzu, bis dasselbe kein Jod mehr aufnahm; die Reaction beförderte ich durch gelindes Erwärmen. Das gebildete Jodsilber und das unangegriffene Silberoxyd filtrirte ich ab und verdunstete den Alkohol.

Es blieb eine schmierige, weisse Masse zurück, die nach dem Vorhergesagten nur Trimesitylmethylarsoniumhydroxyd sein konnte, indem folgende Reaction eingetreten war:

$$(C_9H_{11})_3As<\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix} + Ag(OH) = (C_9H_{11})_3As<\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix} + AgJ.$$

Das weisse Product bläute rothes Lackmuspapier, verhält sich also, wie ein Alkali. Ebenso wie dieses zieht auch die oben erhaltene quaternäre Arsoniumbase Kohlensäure aus Luft sehr energisch an, denn nachdem sie einige Zeit an der Luft gestanden hatte, brauste sie auf Zusatz einer Säure auf, indem sich Kohlensäure entwickelte und das Salz der zugesetzten Säure entstand.

Trimesitylmethylarsoniumchlorid.

$$(C_9H_{11})_3As<\begin{matrix}CH_3\\Cl.\end{matrix}$$

Eine alkoholische Lösung von Trimesitylmethylarsoniumhydroxyd versetzte ich mit einer genügenden Menge verdünnter Salzsäure und erhielt beim Eindampfen ein weisses krystallinisches Product, von welchem ich durch Umkrystallisiren aus Alkohol flachprismatische, zu Büscheln vereinigte Krystallaggregate gewann.

Es ist sowohl in Alkohol wie in Wasser, und in letzterem sogar leicht löslich. Aus Wasser erhielt ich ein sehr feines krystallinisches Pulver.

Die Analysen des getrockneten Chlorides ergaben von 0,3002 g Substanz 0,0868 g Ag Cl (I).

Bei Anwendung von 0,2454 g Substanz erhielt ich 0,0706 g Ag Cl (II).

Der Chlorgehalt beträgt für $(C_9H_{11})_3AsCH_3Cl$ berechnet 7,34 % Cl

während ich fand bei I 7,16 %

und bei II 7,12 %.

Das weisse Trimesitylmethylarsoniumchlorid zeigte einen Schmelzpunkt von 192 °.

Trimesitylmethylarsoniumplatinchlorid.

$$[(C_9H_{11})_3AsCH_3]_2PtCl_6.$$

Die quaternären organischen Salze der Elemente der

Stickstoffgruppe bilden mit vielen anorganischen Salzen oft schön krystallisirende Doppelverbindungen. Besonders schön und am häufigsten dargestellt worden sind die Doppelsalze mit Platinchlorid und mit Quecksilberchlorid.

Ich stellte die Platindoppelverbindung her.

Eine wässrige Lösung des Trimesitylmethylarsoniumchlorids versetzte ich mit einer ebenfalls wässerigen Lösung von Platinchlorid. Es fiel sofort ein gelber krystallinischer Niederschlag aus, dessen Menge sich auf weiteren Zusatz von Platinchlorid noch vermehrte.

Den gelben Niederschlag wusch ich mit Wasser aus und löste ihn dann in verdünntem Alkohol. Wenn ich dafür sorgte, dass der Alkohol sehr langsam verdunstete, so erhielt ich nach mehreren Tagen kleine gelbrothe Kryställchen.

Es sind kleine einzelne Täfelchen, welche, mit der Lupe besehen, monokline Krystallflächen zu haben scheinen, indem dann die seitlichen Endflächen stark ausgebildet sind und oben und unten das basische Pinakoid bezw. ein Hemidoma erscheint.

Von dem Doppelsalz führte ich Platinbestimmungen aus, indem ich die Substanz mit Soda und Salpeter glühte, um phosphorfreies Platin zu erhalten. Die erstarrte Schmelze zog ich mit Wasser aus, wusch das restirende Platin zuerst mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser aus und glühte dasselbe zuletzt.

0,4346 g Substanz ergaben so 0,0644 g Platin.

Der Formel $[(C_9H_{11})_3AsCH_3]_2PtCl_6$ entsprechen 14,94 % Pt,

während ich fand 14,82 % Pt.

Das Trimesitylmethylarsoniumplatinchlorid schmilzt bei 237 °.

Trimesitylarsinoxyd.

$(C_9H_{11})_3AsO$.

Das Trimesitylarsinoxyd lässt sich sowohl aus dem Arsinchlorhydrat, wie aus dem Arsindibromid gewinnen.

Man löst diese Verbindungen hierzu in Alkohol und setzt eine Lösung von Aetzkali in absolutem Alkohol hinzu, wobei allmählich Chlor- bezw. Bromkalium ausfällt. Den Niederschlag liess ich durch längeres Stehen sich vermehren, filtrirte ab und dampfte das Filtrat zur Trockne ein. Den Rückstand nahm ich mit wenig absolutem Alkohol auf und erhielt dann beim Abdampfen das reine Oxyd.

Auf einem zweiten Wege erhielt ich das Oxyd leichter hologenfrei. Ich goss die alkoholischen Lösungen von Ätzkali und Trimesitylarsinbromid zusammen und filtrirte das zuerst ausfallende Bromkalium ab. Das Filtrat liess ich aber in viel Wasser tropfen, welches ich umrührte.

Das Arsinoxyd fiel nun pulverig aus. Da hier Bromkalium und auch überschüssig zugesetztes Aetzkali in Lösung blieben, hatte ich nicht nothwendig mit berechneten Mengen zu arbeiten. Den Niederschlag filtrirte ich ab, wusch ihn mit Wasser nach und löste ihn in Alkohol.

Beim Abdampfen erhielt ich das Trimesitylarsinoxyd als feines weises Pulver. Verzögerte ich das Verdunsten des Alkohols, indem ich etwas der Lösung in ein weites Probirglas gab und letzteres durch ein Filtrirpapier verschloss, so erhielt ich auch kleine deutliche Krystalle des Oxydes.

Weder über Schwefelsäure, noch beim Erwärmen verlor das Präparat Wasser; es konnte also nicht das Hydroxyd, sondern nur das wasserfreie Oxyd $(C_9H_{11})_3AsO$ entstanden sein.

Die ausgeführten Elementaranalysen bestätigten dies.

Ich erhielt bei der Verbrennung von 0,2916 g Substanz 0,7710 g CO_2 und 0,1982 g H_2O.

Für $(C_9H_{11})_3AsO$ berechnen sich
72,34 % C und 7,07 % H,
und ich fand 72,11 % C und 7,55 % H.

Der Schmelzpunkt des Trimesitylarsinoxydes liegt bei

203° — 204°. Es ist löslich in absolutem und in etwas verdünntem Alkohol, aber unlöslich in Aether.

Versuche, ein Sulfid des Trimesitylarsins zu erhalten.

Während die Anlagerung von Sauerstoff an Trimesitylarsin leicht auf indirectem Wege gelang, so war es nicht möglich, die analoge Schwefelverbindung herzustellen, weder auf directem, noch auf indirectem Wege.

Ich wandte mehrere Methoden an, doch immer mit negativen Erfolgen.

Zuerst versuchte ich die Darstellung aus dem Arsin selbst. Ich erhitzte es mit Schwefel und Schwefelkohlenstoff längere Zeit am Rückflusskühler. Nach dem Verjagen des Schwefelkohlenstoffs behielt ich ein hellgelb gefärbtes Product, welches, mit Alkohol behandelt, einen gelben Rückstand von reinem Schwefel hinterliess.

Die Lösung engte ich etwas ein, wobei hellgelbliche Krystalle anschossen, in welchen ich qualitativ Schwefel nachweisen konnte. Der Schmelzpunkt lag bei 148°, war also bedeutend niedriger, als der des reinen Arsins, und ich vermutete, das Sulfid erhalten zu haben.

Ich führte eine Schwefelbestimmung nach Carius' Methode mit rauchender Salpetersäure im Rohre aus und wog nach Zerstörung der Salpetersäure mit Salzsäure die entstandene Schwefelsäure als $BaSO_4$.

So erhielt ich von 0,1657 g Substanz 0,1390 g $BaSO_4$, entsprechend 11,52% Schwefel, während die Formel $(C_9H_{11})_3AsS$ nur 6,90% Schwefel verlangt.

Mit der Lupe konnte ich zweierlei Krystalle unterscheiden: gelbe rhombische Pyramiden von der Form, wie sie dem Schwefel eigen ist, und daneben weisse Prismen. Es lag hiernach ein Gemenge von Schwefel mit einem anderen Körper vor. Kurzes Ausziehen mit wenig Alkohol genügte nicht, eine reine Lösung der weissen Krystalle zu erhalten; es wurden immer verhältnissmässig grosse Mengen von Schwefel mit aufgenommen. Schliesslich gelang

es mir, soviel der weissen Krystalle mit der Pincette zu isoliren, dass ich damit eine qualitative Reaction auf Schwefel und eine Schmelzpunktbestimmung vornehmen konnte.

Die Prüfung auf Schwefel ergab die Abwesenheit desselben. Den Schmelzpunkt fand ich bei 169°, das ist der des Arsins selbst.

Auch bei Anwendung von höheren Temperaturen, durch Erhitzen des Arsins mit Schwefel und Petroläther im geschlossenen Rohr auf 140°—180° erhielt ich nicht das gewünschte Sulfid.

Da ein directes Addiren des Schwefels an Trimesitylarsin auf keine Weise gelungen war, versuchte ich indirect zum Ziele zu gelangen.

In eine alkoholische Lösung von Trimesitylarsinoxyd leitete ich Schwefelwasserstoff.

Wenn das Sulfid des Trimesitylarsins überhaupt existenzfähig ist, so ist es aber unter diesen Bedingungen das weniger beständige; denn ich bekam alles Arsinoxyd als solches unverändert wieder, wie ich durch Beobachtung des Schmelzpunktes constatirte.

Auch eine alkoholische Lösung von Kaliumsulfhydrat vermag weder in der Kälte noch in der Wärme das Arsinoxyd in das Sulfid zu verwandeln.

Schliesslich griff ich zum Bibromderivat des Arsins, welches ich in alkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoff wie mit Kaliumsulfhydrat behandelte. Es blieb jedoch das Trimesitylarsindibromid unverändert.

Aus allen diesen resultatlosen Versuchen muss man schliessen, dass das Trimesitylarsinsulfid unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht existenzfähig ist.

Die Untersuchungen über das Trimesitylarsin und dessen Derivate beschloss ich mit Beobachtungen über die Einwirkung von Salpetersäure auf das Arsin.

Trinitrotrimesitylarsin.

$(C_9H_{10}.NO_2)_3As.$

In ein abgekühltes und mit Eis kalt gehaltenes Gemisch von 10 Theilen concentrirter Salpetersäure und 25 Theilen concentrirter Schwefelsäure gab ich in kleinen Portionen Trimesitylarsin. Das Säuregemisch färbte sich allmählich bräunlich roth, und das Arsin löste sich ohne grosse Wärmeentwicklung darin auf.

Das Reactionsproduct goss ich in dünnem Strahle in sehr viel kaltes Wasser und erhielt so einen hellgelblich gefärbten flockigen Niederschlag, den ich auf dem Filter absaugte und durch Nachwaschen mit Wasser von der Säure befreite. Durch etwas Alkohol konnte ich den nun pulverig gewordenen Niederschlag fast farblos erhalten.

Das trockene hellgelbliche Pulver verpufft auf Platinblech erhitzt. Zur Bestimmung der Zahl der eingetretenen Nitrogruppen führte ich einige Stickstoffbestimmungen aus. Man muss die Substanz auf ziemlich lange Schicht vertheilen und die Verbrennung sehr vorsichtig leiten, um ein plötzliches Verpuffen des Körpers zu vermeiden und richtige Resultate zu erhalten.

So erhielt ich von 0,3064g Substanz bei 11° und 758mm Barometerstand 18,8 ccm Stickstoff.

Für $(C_9H_{10}NO_2)_3As$
berechnet 7,41 % N
gefunden 7,28 % N.

Das Trinitroderivat schmilzt bei 260° — 262°; es löst sicht nicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol und Aether, dagegen wird es von Eisessig, besonders beim Erhitzen, aufgenommen.

II.

Trimesitylstibin.

$(C_9H_{11})_3Sb$.

Analog der Synthese des Trimesitylarsins führte ich die des Trimesitylstibins aus. Als Verdünnungsmittel nahm ich wiederum wasserfreien Aether.

Nach der Gleichung:

$$3\,C_9H_{11}Br + SbCl_3 + 3\,Na_2 = (C_9H_{11})_3Sb + 3\,NaBr + 3\,NaCl$$

berechnete ich die nothwendigen Mengen der anzuwendenden Substanzen.

Das käufliche feste Antimonchlorür, $SbCl_3$, welches leicht feucht wird, fractionirte ich jedesmal kurz vor dem Gebrauch und verwandte nur den bei 223° übergehenden Antheil.

Auch das Monobrommesitylen fractionirte ich vor dem Gebrauch und nahm zu jeder Synthese 30 *g* Monobrommesitylen und 11½ *g* Antimonchlorür. Eine Reaction trat auch bei längerem Stehen in gewöhnlicher Temperatur nicht ein.

Erst beim Erwärmen begann ganz allmählich die Einwirkung, und nach mehreren Tagen, während welchen der Aether ununterbrochen siedete, war die Reaction beendet.

Der Aether nahm bei den Antimonsynthesen nur eine ganz geringe Färbung an, er blieb viel heller, als bei den Arsensynthesen. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels

behielt ich daher schon eine fast weisse Krystallmasse zurück.

Der hinterbleibende Krystallkuchen erwies sich als in Alkohol weit schwerer löslich, als das Arsin.

Ich dunstete daher bei den ferneren Synthesen den Aether nicht vollständig ab, sondern goss den noch einen kleinen Rest des Lösungsmittels haltenden und noch warmen flüssigen Rückstand in ein Schälchen. Hier erkaltete er und erstarrte dabei krystallinisch, indem die geringen Mengen Aethers sich verflüchtigten.

Die Krystallmasse verrieb ich mit wenig kaltem Alkohol, welcher das Stibin so gut wie ungelöst liess, der aber die minimalen Mengen der dasselbe verunreinigenden und färbenden Nebenproducte völlig aufnahm.

Ich brachte den gesammten Inhalt des Schälchens auf ein Saugfilter und wusch mit wenig Alkohol nach. Auf dem Filter blieb ganz weiss und fast absolut rein das Stibin, welches ich aber doch noch aus sehr viel Alkohol umkrystallisirte. Ich erhielt es in kleinen Prismen, die zu büschligen Aggregaten vereinigt waren und dem Arsin sehr ähnlich sahen.

Die Analysen ergaben die Reinheit des so erhaltenen Stibins.

Bei der Verbrennung erhielt ich von 0,2536 g Substanz 0,6298 g CO_2 und 0,1616 g H_2O.

Für $(C_9H_{11})_3Sb$:

berechnen sich	67,98 % C	6,92 % H
während ich fand	67,73 % C	7,08 % H.

Die Bestimmungen des Antimons führte ich nach der von Brügelmann angegebenen, von Michaelis und Genzken[1] beschriebenen Methode aus.

Ich bedeckte die Substanz in einem Schiffchen mit Kalk und Natronkalk und schob dasselbe in die Mitte einer beiderseits offenen Röhre, die von den Enden bis

[1] Annal. Chem. Pharm. 242, 176.

aus Schiffchen mit gekörntem Kalk gefüllt wurde. Nach der Mitte zu vorschreitend, begann ich die Erhitzung an beiden Seiten und liess während der ganzen Dauer der vorsichtig geleiteten Verbrennung einen Luft- bezw. Sauerstoffstrom hindurchstreichen.

Den Röhreninhalt löste ich nach dem Erkalten in überschüssiger concentrirter Salzsäure und fällte im Filtrat das Antimon mit Schwefelwasserstoff. Das Schwefelantimon brachte ich auf ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter, trocknete den Niederschlag bei derselben Temperatur und bestimmte darauf den Antimongehalt desselben. Einen Theil des Niederschlages wog ich hierzu in einem Porzellantiegel und oxydirte mit rauchender Salpetersäure. Dann verdunstete ich zur Trockne und glühte den Rückstand, welcher hierbei in antimonsaures Antimonoxyd Sb_2O_4 übergeht.

Bei einer Analyse wandte ich 0,3784 g Substanz an und erhielt davon 0,1566 g Schwefelantimon. 0,1410 g desselben brachte ich in den Tiegel zur Oxydation, wonach die Menge des Sb_2O_4 0,1064 g betrug. Das von mir erhaltene Schwefelantimon enthielt hiernach 59,53 % reines Antimon. Hieraus ergab sich der Antimongehalt der ursprünglich angewandten Substanz.

Für $(C_9H_{11})_3Sb$

berechnen sich:	und ich fand:
25,09 % Sb	24,64 %.

Das Trimesitylstibin ist löslich in Aether, Benzol und Petroläther, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, aber schwer in Alkohol.

Den Schmelzpunkt fand ich bei 133 °.

Das Stibin theilt mit dem Arsin die Fähigkeit, Halogen, Sauerstoff u. s. w. zu addiren.

Trimesitylstibinchlorid.

$(C_9H_{11})_3SbCl_2$.

Zur Darstellung desselben löste ich das Stibin in

Aether und leitete trockenes Chlorgas durch die Lösung. Es schied sich bald ein krystallinisches weisses Pulver aus. Dasselbe filtrirte ich, nachdem ich mit Chlor gesättigt hatte, ab und wusch mit Aether nach. In Alkohol löste es sich sehr schwer. In Benzol fand ich ein geeigneteres Lösungsmittel: das Chlorid ist darin in der Hitze ziemlich leicht löslich. Beim Eindampfen und nachherigen Erkalten erhielt ich ein weisses krystallinisches Pulver.

Das Chlor bestimmte ich durch Verbrennen der Substanz mit chlorfreiem Kalk im engen einseitig geschlossenen Rohr. Die Methode nach Carius mit rauchender Salpetersäure und Silbernitrat im geschlossenen Rohr lässt sich nicht anwenden, da die dann neben dem Halogensilber auftretende unlösliche Antimonsäure sehr störend ist.

Von 0,3240 g Substanz erhielt ich 0,1658 g Ag Cl.

Für $(C_9H_{11})_3 SbCl_2$

berechnen sich	12,93 % Cl
während ich fand	12,67 % Cl.

Der Schmelzpunkt des Trimesitylarsindichlorids liegt bei 253°—254°.

Es löst sich in Benzol, sehr schwer in Alkohol und ist nicht löslich in Aether.

Trimesitylstibindibromid.

$(C_9H_{11})_3 SbBr_2$.

Zur Darstellung der Bromverbindung des Trimesitylstibins löste ich das Stibin in Aether. Ferner löste ich etwas mehr als die nothwendige Menge Brom in Aether und setzte von letzterer Lösung zur ersteren bis zur schwach gelblichen, bleibenden Färbung hinzu.

Fast gleichzeitig mit dem Zusammengiessen beider Lösungen fiel ein krystallinischer Niederschlag aus, den ich aus Alkohol umkrystallisirte.

So gewann ich ein ziemlich fein krystallinisches weisses Pulver. Die Brombestimmung, welche ich genau wie die Chlorbestimmung im einseitig geschlossenen engen Rohr durch Verbrennen mit Kalk ausführte, ergab folgende Resultate:

Von 0,2164g Substanz erhielt ich 0,1262g AgBr.

Für $(C_9H_{11})_3SbBr_2$

berechnen sich	25,09% Br,
während ich fand	24,83% Br.

Das Trimesitylstibindibromid ist löslich in Alkohol und in heissem Benzol. Es schmilzt bei 201°.

Da das Stibindichlorid bei 253°—254° schmilzt, so liegt hier der seltene Fall vor, dass die Schmelzpunkte der Halogenverbindungen mit steigendem Molecular-gewichte fallen. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigen z. B. die Halogenverbindungen des Trimetaxylylstibins. Das Chlorid desselben schmilzt bei 296°, das Bromid bei 209° und das Jodid bei 150°.

Versuche zur Darstellung eines Sulfids des Trimesitylstibins.

Wie es mir nicht gelang, ein Sulfid des Trimesityl-arsins zu erhalten, so waren auch die Versuche, welche ich anstellte, um Schwefel an Trimesitylstibin anzulagern, ohne Erfolg.

Eine directe Addition von Schwefel im geschlossenen Rohr mit Petroläther bei höherer Temperatur gelang nicht, ebensowenig einige andere bei dem Arsin beschriebene Methoden.

Stibinchlorid wird in ammoniakalischer Lösung durch Schwefelwasserstoff reducirt. Das Chlorid löst sich sehr schwer in Alkohol, etwas leichter jedoch aber nach Zusatz von Ammoniak. In die so bereitete Lösung leitete ich Schwefelwasserstoff. Es fiel ein weisses Pulver aus, welches sich nach dem Auswaschen als schwefelfrei erwies.

Es zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 133°, d. i. den Schmelzpunkt des Trimesitylstibins. Zur Controlle führte ich ausserdem eine Verbrennung aus und erhielt von 0,1686 g Substanz 0,4180 CO_2 und 0,1026 H_2O; daraus berechnen sich

67,62% C und 6,76% H,

während das Stibin 67,98% C und 6,92% H verlangt.

Hieraus ist ersichtlich, dass der Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Ammoniak das Trimesitylstibindichlorid zu dem tertiären Stibin reducirt.

Bei dem Erhitzen von Trimesitylstibin mit Schwefel und Benzol im geschlossenen Rohr auf 180° während mehrerer Stunden hatte sich ein rothes Pulver gebildet, welches sich als zum grössten Theil aus Schwefelantimon bestehend erwies.

Aus allen den beschriebenen Versuchen geht hervor, dass ein Trimesitylstibinsulfid noch weniger existenzfähig ist, als das analoge Arsinsulfid.

Trimesitylstibinoxyd.

$(C_9H_{11})_3SbO$.

Besser gelang mir die Darstellung des Oxydes: Trimesitylstibinbromid löste ich in viel Alkohol und setzte alkoholisches Kali zu, bis die anfänglich verschwindende alkalische Reaction wieder auftrat. Beim Reiben der Wände des Becherglases mit einem Glasstabe fiel ein weisses Pulver aus, welches ich absaugte und mit verdünntem Alkohol auswusch. Es erwies sich als bromfrei.

Beim Verdunsten aus viel Alkohol erhielt ich ein deutlich krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 202°—203°.

Aus dem anfänglich abgelaufenen Filtrat konnte ich noch erhebliche Mengen des Oxydes gewinnen, indem ich ersteres vorsichtig zur Trockne verdampfte und mit Wasser

auszog. Der Rückstand war bromfrei und hatte denselben Schmelzpunkt von 202° wie das erst erhaltene Oxyd.

Es gab beim Erwärmen über 100° kein Wasser ab, so dass ich annahm, das wasserfreie Oxyd erhalten zu haben. Die Analysenresultate bestätigten dies.

Ich erhielt bei der Verbrennung von 0,3022 g Substanz 0,7258 g CO_2 und 0,1852 g H_2O.

Für $(C_9H_{11})_3SbO$

berechnen sich	65,77 % C	6,70 % H
während ich fand	65,50 % C u.	6,81 % H.

Das Trimesitylstibinoxyd ist löslich in Alkohol, schwer löslich in alkoholischem Kali und unlöslich in Aether.

Bei der Nitrirung des Stibins traten nicht nur drei Nitrogruppen in die Benzolkerne ein, sondern die Nitrification ging noch weiter, und ich erhielt:

Hexanitrotrimesitylstibinoxyd.

$$[C_9H_9(NO_2)_2]_3SbO.$$

In ein erkaltetes Gemisch von 25 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 10 Theilen Salpetersäure brachte ich unter Eiskühlung in kleinen Portionen das Stibin ein. Das Reactionsgemisch goss ich in dünnem Strahle in sehr viel Wasser, wodurch ich einen Niederschlag erhielt, den ich erst gründlich mit Wasser zur Entfernung der Säure, dann noch mit Alkohol und schliesslich mit Aether auswusch.

Nach dem Trocknen erhitzt, verpuffte er sowohl auf Platinblech wie im Reagensglas.

Zur Feststellung der Formel machte ich mehrere Stickstoffverbindungen, wie auch Verbrennungen des Nitrokörpers. Sie verliefen alle, wenn sie vorsichtig geleitet wurden, glatt.

Zu erwarten war, dass, wie bei dem Arsin, auch in das Stibin drei Nitrogruppen eingetreten waren. Doch die Analysen ergaben einen höheren Stickstoffgehalt; es

waren also mehr Nitrogruppen eingetreten. Neben der Nitrirung konnte aber noch eine Oxydation des Stibins stattgefunden haben, und das entstandene Oxyd konnte endlich noch mit Säure zu einem Salz zusammengetreten sein.

Sowohl der Gehalt an Stickstoff, wie der an Kohlenstoff und Wasserstoff stimmte am genauesten mit einem Hexanitrotrimesitylstibinoxyd überein. Da die Stickstoffbestimmungen genügend genau unter einander harmonirten und weniger von einander differirten als von dem Stickstoffgehalt jedes der oben genannten möglichen Körper, so liegt offenbar die genannte Verbindung, das Hexanitrotrimesitylstibinoxyd $[C_9H_9(NO_2)_2]_3SbO$ vor.

Ausserdem wird dies weiter unten noch auf andere Art bewiesen werden.

Es folgen nun einige Analysenresultate.

Bei Analyse I erhielt ich von 0,3140 g Substanz bei 18° und einem Barometerstande von 759 mm 29,4 ccm N.

In Analyse II erhielt ich von 0,3500 g Substanz bei 19° und einem Barometerstande von 766 mm 33.0 ccm N.

Der Formel $[C_9H_9(N_2O)_2]_3SbO$

entsprechen 11,01 % N,

während ich fand: bei I 10,80 % N

bei II 10,92 % N.

Die in ihrem Stickstoffgehalt dieser Verbindung am nächsten kommenden Formeln sind: $[C_9H_9(NO_2)_2]_3Sb$ mit 11,25 % N und $(C_9H_{10}NO_2)_3Sb(NO_3)_2$ mit 9,52 % N.

Die Trinitroderivate dürfen hiernach gar nicht in Betracht gezogen werden, während das Hexanitrostibin nur 0,32 % Stickstoff mehr enthält, als in Analyse II gefunden worden ist. Da jedoch die beiden Analysen selbst nur um 0,12 % differiren, und die angenommene Formel nur 0,09 % mehr Stickstoff verlangt, als Analyse II angiebt, so darf ich die Formel $[C_9H_9(NO_2)_2]_3SbO$ als die richtige hinstellen.

Das Hexanitrotrimesitylstibinoxyd schmilzt bei 208° —209°.

Es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Wasser, Alkohol, Aether unlöslich; es wird auch nicht von Kalilauge und Ammoniak gelöst. Nur durch Eisessig kann es in Lösung gebracht werden.

Hexanitrotrimesitylstibindichlorid.

$[C_9H_9(NO_2)_2]_3 SbCl_2$.

Zur weiteren Feststellung der Formel des oben besprochenen Nitrostibins kochte ich dasselbe längere Zeit mit Salzäure. Das tertiäre Nitrostibin durfte dann nicht verändert werden, während in dem Stibinoxyd Sauerstoff durch Chlor ausgetauscht werden musste.

Durch das Kochen mit der Säure löste sich das Nitrostibinoxyd nicht auf, sondern blieb scheinbar auch nach längerer Einwirkung unverändert.

Ich saugte ab und wusch nach einander mit Wasser, Alkohol und Aether. Nach dem Trocknen zeigte das Pulver einen höheren Schmelzpunkt, als das Ausgangsproduct. Auch gab es, obgleich gründlich ausgewaschen war, Reaction auf Chlor.

Ich stellte daher den Chlor- und Stickstoffgehalt des Körpers fest.

Bei der mit vorgelegter Silberspirale ausgeführten Stickstoffbestimmung erhielt ich von 0,3082 g Substanz 28½ ccm N bei 23° und 764 mm Barometerstand.

Die Formel $[C_9H_9(NO_2)_2]_3 SbCl_2$
verlangt 10,28 % N,
während ich fand 10,48 % N.

Bei der Chlorbestimmung bekam ich von 0,2978 g Substanz 0,1058 g AgCl.

Der Formel $[C_9H_9(NO_2)_2]_3 SbCl_2$
entsprechen 8,66 % Cl,
und ich fand 8,79 % Cl.

Der vorliegende Körper ist daher Hexanitrotrimesitylstibinchlorid; und da durch des Kochen mit Salzsäure aus

dem vor diesem beschriebenen Körper nur dann das Chlorid entstehen konnte, wenn an Stelle des Chlors Sauerstoff gestanden hatte, so war mit Sicherheit bewiesen, dass ich durch Nitriren des Stibins ein Hexanitrotrimesitylstibinoxyd erhalten hatte.

Das Nitrostibinchlorid ist in dem gewöhnlichen Lösungsmittel ebenfalls unlöslich, und nur in Eisessig löslich.

Versuche, aus dem nitrirten Stibin ein Amidoderivat zu erhalten.

Die Untersuchungen über das Trimesitylstibin abschliessend, wollte ich noch ein Amidoderivat aus dem Nitrokörper darstellen.

Zu diesem Behufe liess ich Zinn und Salzsäure in der Wärme auf das Nitrostibinoxyd wirken, um es dadurch zu reduciren. Nachdem das Zinn fast völlig in Lösung gegangen war, verdünnte ich die Flüssigkeit, filtrirte und fällte das Zinn mit Schwefelwasserstoff. Ich filtrirte wieder und versetzte das Filtrat mit Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaction. Der erwartete Niederschlag eines Amidoderivates erfolgte aber nicht, so dass ich annehmen muss, dass die Reduction des Nitroproductes nicht stattgefunden hat, oder unter völliger Zersetzung der Substanz vor sich gegangen ist.

III.

Trimesitylphosphin.

$(C_9H_{11})_3P$.

Die Darstellung des Trimesitylphosphins hat viele Schwierigkeiten bereitet.

Die benutzten Materialien wurden mit derselben Sorgfalt, wie zu den anderen Synthesen wasserfrei gemacht.

Das Phosphorchlorür fractionirte ich vor dem Gebrauch, das Brommesitylen destillirte ich über Aetzkali. Der Aether war ganz wasserfrei. Vor Füllung des Kolbens mit den anderen Materialien liess ich den Aether bei luftdicht aufgesetztem Kühler und Chlorcalciumrohr einige Zeit über Natrium sieden. Das Natrium blieb blank, wie es hineingekommen. Dann erst gab ich Phosphortrichlorid und Monobrommesitylen hinzu in Mengen, wie sie folgende Gleichung vorschreibt:

$$3\,C_9H_{11}Br + PCl_3 + 3\,Na_2 = (C_9H_{11})_3P + 3\,NaBr + 3\,NaCl.$$

Ich wandte zu jeder Synthese 30 g Monobrommesitylen, 7 g Phosphorchlorür und etwa 15–20 g Natrium an.

Eine Reaction trat, wie zu erwarten, nach dem Zusammenbringen der Ingredienzen nicht ein. Auch längeres Stehen bei gewöhnlicher Temperatur bewirkte keine Veränderung.

Erst nach mehrtägigem ununterbrochenen Sieden des

Aethers begann eine Einwirkung. Das Natrium überzog sich mit einer dunklen Rinde, und die Flüssigkeit färbte sich gelb.

Nach dem Erkalten goss ich den Aether durch ein Filter und destillirte. Es blieb eine flüssige Substanz zurück, welche einen eigenthümlichen Geruch besass und nach mehrtägigem Stehen so dickflüssig und zähe wurde, dass beim Umkehren des Schälchens nichts herausfloss.

Aus dieser Masse liess sich auf keine Weise ein festes Product isoliren.

Auch mehrere andere Synthesen, zu welchen ich die Materialien und Apparate mit grösstmöglicher Peinlichkeit auch von den letzten Feuchtigkeitsspuren befreite, gaben kein besseres Resultat. Ich erhielt genau dieselbe Schmiere wie oben, aus welcher sich nichts gewinnen liess.

Ich versuchte es daher mit einem anderen Verdünnungsmittel: Benzol. Dasselbe gestattet ein Einwirken der Substanzen bei etwas höherer Temperatur und ist sehr leicht wasserfrei zu erhalten.

Die Reaction war in Benzollösung eher beendet, als in ätherischer Lösung, da nach etwa 8 Tagen hineingeworfenes blankes Natrium nicht mehr angegriffen wurde.

Beim Destilliren des Filtrats blieb eine gelbe Masse von zähflüssiger Beschaffenheit zurück, welche weniger stark, aber ähnlich roch, wie die in ätherischer Lösung gewonnene. Sie wurde von Tag zu Tag dicker, und schliesslich war sie vollständig zum Krystallbrei erstarrt. Gleichmässig durch die ganze Masse vertheilt ging eine harzähnliche Substanz, die sich nicht völlig von den Krystallen trennen liess.

Ich versuchte, durch Kneten auf unglasirten porösen Thonplatten die Zwischenmasse zu entfernen, doch war dies nicht zu erreichen. Auch das Kneten mit Alkohol auf dem Thonteller war erfolglos, da das Harz die Poren sofort verstopfte.

Ein wenig besser gelang das Auspressen zwischen Filtrirpapier. Ich erhielt ein schon deutlich krystallinisches Product, doch war es noch ausserordentlich klebrig, so dass eine weitere Verarbeitung unvortheilhaft schien.

Mit Aether konnte ich gar nichts ausrichten, da sich die ganze Masse darin sehr leicht löste.

Versuche, durch Umkrystallisiren ein reineres Product zu erhalten, schlugen sämmtlich fehl. Bei keiner Concentration und mit keinem Lösungsmittel war eine Krystallisation zu erzielen; ich musste schliesslich jedesmal das Lösungsmittel völlig verdunsten, um nichts anderes, als die angewandte dicke klebrige Masse zurück zu erhalten.

Ich versuchte die Reinigung mit Aether, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und gelangte schliesslich bei Anwendung von Alkohol am besten zum Ziel. Dieser färbte sich in Berührung mit der gelben Masse und löste augenscheinlich das Harz eher als das gewünschte Phosphin. — Ich rieb den Brei möglichst vollständig mit Alkohol im Mörser an, goss den Alkohol ab und presste den Rückstand zwischen Filtrirpapier kräftig aus. Derselbe war etwas heller geworden, es haftete ihm aber immer noch sehr viel der harzigen Zwischenmasse an. — Ich wiederholte die beschriebene Operation mehrere Male und behielt zuletzt ein hellgelblich gefärbtes, nach dem gehörigen Auswaschen mit Alkohol auch trockenes, zerreibliches krystallinisches Pulver.

Zum Reinigen und Auswaschen des Rohphosphins konnte ich unbesorgt viel Alkohol verwenden, da sich aus Versuchen mit dem reinsten Phosphin später ergab, dass dasselbe in 200 Theilen Alkohol noch nicht löslich ist. Trotzdem hatte ich sehr viel Verluste.

Auch aus dem so gereinigten Phosphin konnte ich mit Aether oder Benzol keine Krystallisationen erhalten.

Die Verbrennungen des Phosphins zeigten aber, dass die anhaftenden Mengen fremder Substanz, welche die

gelbliche Färbung verursachten, geringe sein mussten, da sie das Analysenresultat wenig beeinflussten.

Ich erhielt nämlich bei der Verbrennung mit Kupferoxyd von 0,2880 g Substanz 0,8600 g CO_2 und 0,2245 g H_2O.

Für $(C_9H_{11})_3P$

berechnen sich 83,50 % C und 8,50 % H

und ich fand 82,48 % C und 8,66 % H.

Durch Stehenlassen des ursprünglichen Phosphins wurde dasselbe, wie schon oben erwähnt, fester; überliess ich es sehr lange sich selbst, so wurde es ganz hart und liess sich pulverisiren. Aus dem Pulver konnte ich auf ähnliche Weise, wie oben, das Phosphin darstellen.

Das von mir gewonnene Phosphin schmilzt bei etwa 205° — 206°. Es ist sehr leicht löslich in Aether, mässig löslich in Petroläther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Alkohol.

Trimesitylmethylphosphoniumjodid.

$$(C_9H_{11})_3P<\overset{CH_3}{J.}$$

Ich löste das Phosphin in Jodmethyl und erhitzte mehrere Stunden am Steigrohr; dann destillirte ich das überschüssige Methyljodid ab, wobei ein braunes Pulver zurück blieb.

Dasselbe digerirte ich mit kaltem Alkohol und filtrirte von dem braunen Rückstand ab. Beim Verdunsten des Filtrats schied sich anfänglich noch ein braunes krystallinisches Pulver aus, welches ich wieder von der Lösung trennte. Schliesslich erhielt ich ein krystallinisches Gemenge eines braunen und eines gelben Pulvers. Beide gaben mit Silbernitrat Jodsilber. Das braune Pulver ist wahrscheinlich ein Perjodid und wurde nicht weiter untersucht.

Das Gemenge beider löst sich in warmem Alkohol augenblicklich ohne Rückstand; in kaltem ist das braune etwas weniger löslich, und es kann so eine annähernde Trennung beider bewerkstelligt werden.

Besser gelang die Trennung aber durch Zusatz von Aether zur concentrirten alkoholischen Lösung des Gemenges.

Es fiel ein flockiger gelber Niederschlag aus, den ich abfiltrirte und mit Aether nachwusch. Derselbe löste sich auch in Wasser. Das braune Pulver ist in Wasser nicht löslich.

Das gelbe ist Trimesitylmethylphosphoniumjodid und schmilzt bei 268° — 269°.

Die Jodbestimmung ergab:

0,1766 g Substanz lieferten 0,0814 g Ag J.

Der Formel $(C_9H_{11})_3P.CH_3J$

entsprachen 23,89 % J

und ich fand 24,91 % J.

Trimesitylphosphinquecksilberchlorid.

$(C_9H_{11})_3P.HgCl_2$.

Zu einer Lösung von Trimesitylphosphin in Aether gab ich die berechnete Menge Quecksilberchlorid in Aether-Alkohol. Dabei fiel ein weisser schwerer Niederschlag, welchen ich mit Aether auswusch.

Das weisse Pulver ist die Quecksilberdoppelverbindung des Trimesitylphosphins. Dieselbe schmilzt bei 142° bis 144°.

Das Trimesitylphosphinquecksilberchlorid ist in den meisten gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Benzol, nicht löslich, doch wird es von Eisessig in der Wärme aufgenommen.

Ich bestimmte den Quecksilbergehalt des Körpers.

Dazu löste ich denselben in Eisessig und fällte das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff. Den Niederschlag brachte ich auf ein gewogenes Filter und wusch mit Eisessig, dann mit Wasser aus.

0,2340 g Substanz gaben so 0,0820 g HgS.

Der Formel $(C_9H_{11})_3P,HgCl_2$

entsprechen 30,34 % Hg

und ich fand 30,19 % Hg.

Vorstehende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium, die krystallographischen Messungen im mineralogischen Institut der Universität Rostock ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. Michaelis und Herrn Prof. Dr. E. Geinitz für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen wärmsten Dank auszusprechen.